

FILM FOR ELECTRICAL INSULATION AND MOTOR FUSE

Publication number: JP2005142105

Publication date: 2005-06-02

Inventor: SONODA KAZUE; OSADA SHUNICHI; TSUNEKAWA TETSUYA

Applicant: TORAY INDUSTRIES

Classification:

- international: *B32B27/36; H01B3/42; H01B17/56; H01B17/58; H01H85/25; B32B27/36; H01B3/42; H01B17/56; H01B17/58; H01H85/00; (IPC1-7): H01B3/42; B32B27/36; H01B17/56; H01B17/58; H01H85/25*

- European:

Application number: JP20030379520 20031110

Priority number(s): JP20030379520 20031110

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2005142105

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film for electrical insulation suitable for an electrical insulating component, especially for an insulating component used in a high temperature atmosphere, such as the one for a motor fuse.

SOLUTION: A polyester film for electrical insulation is provided. The film is made of at least two kinds of polyester resin, and formed as a multilayer film including five or more layers stacked in the thickness direction. The film has a b-value of 2.0 or smaller, tear strength in the longitudinal and width directions of 20 N/mm or greater, and also exhibits heat shrinkage in the longitudinal and width directions of 5% or greater after being left for 30 minutes in an atmosphere at 150[deg.]C.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-142105

(P2005-142105A)

(43) 公開日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 B 3/42	H 0 1 B 3/42	F 4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/36	B 3 2 B 27/36	5 G 3 0 5
H 0 1 B 17/56	H 0 1 B 17/56	A 5 G 3 3 3
H 0 1 B 17/58	H 0 1 B 17/58	F 5 G 5 0 2
H 0 1 H 85/25	H 0 1 H 85/25	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁)		

(21) 出願番号 特願2003-379520 (P2003-379520)
(22) 出願日 平成15年11月10日 (2003.11.10)

(71) 出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72) 発明者 園田 和衛
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内
(72) 発明者 長田 俊一
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内
(72) 発明者 恒川 哲也
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気絶縁用フィルムおよびモーターヒューズ

(57) 【要約】

【課題】加工性、絶縁破壊特性に優れた高品質な電気絶縁用フィルムを提供する。さらに、上記フィルムを用いて電気絶縁部材、特にモーターヒューズなどの高温下での雰囲気で使用される部材に好適に使用できる。

【解決手段】少なくとも2種類以上のポリエステル樹脂からなり、厚み方向に5層以上積層された積層フィルムであって、フィルムのb値が2.0以下であり、フィルム長手方向および幅方向の引裂強度が20N/mm以上であり、かつ150℃における雰囲気下で30分間放置した後の長手方向および幅方向の熱収縮率が5%以上であることを特徴とする電気絶縁用ポリエステルフィルム。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも2種類以上のポリエステル樹脂からなり、厚み方向に5層以上積層された積層フィルムであって、b値が2.0以下であり、長手方向および幅方向の引裂強度が20N/mm以上であり、かつ150℃雰囲気下で30分間放置した後の長手方向および幅方向の熱収縮率が5%以上であることを特徴とする電気絶縁用ポリエステルフィルム。

【請求項2】

ヘイズが3%以下であることを特徴とする請求項1に記載の電気絶縁用フィルム。

【請求項3】

固有粘度0.60以上のポリエチレンテレフタレートを主成分とする層と、固有粘度0.70以上の共重合ポリエチレンテレフタレートの主成分とする層が、厚み方向に5層以上積層された積層フィルムであることを特徴とする請求項1または2に記載の電気絶縁用ポリエステルフィルム。

【請求項4】

(長手方向の熱収縮率)/(幅方向の熱収縮率)が1.1~3.0であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の電気絶縁用フィルム。

【請求項5】

150℃の雰囲気下で30分間放置した後のフィルム長手方向および幅方向の引裂強度が20N/mm以上であり、ヘイズが10%以下であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれかに記載の電気絶縁用フィルム。

【請求項6】

請求項1から請求項5のいずれかに記載の電気絶縁用フィルムを用いたことを特徴とする電気絶縁用シュリンクチューブ。

【請求項7】

請求項6に記載の電気絶縁用シュリンクチューブを用いたことを特徴とするモーターヒューズ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気絶縁用フィルムに関するものである。さらに詳しくは、汎用電気絶縁材料に用いられ、中でも高温下での長寿命性を要求されるコンデンサー用途、リチウムイオン電池用途、ファンモーター絶縁用途に有用であり、特にモーターヒューズ用絶縁チューブに好適なフィルムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、種々の分野における電気絶縁材料には、絶縁体として樹脂が使用されてきた。その種類は膨大であり、熱収縮性チューブ状電気絶縁材料に限っても、架橋ポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリエステル系樹脂、またはシリコンやフッ素樹脂などが知られている。

【0003】

しかし、塩化ビニルチューブは安価であるものの耐熱性が低く、また、燃焼時にダイオキシンが発生する問題が指摘されている。一方、シリコンチューブやフッ素樹脂チューブは優れた耐熱性や電気絶縁性を発現するものの非常に高価であり、用途が限定されている。それらに対し、ポリエステル系樹脂は安価でありながらも優れた耐熱性と電気絶縁性を有し、延伸配向の調整や共重合成分の導入により、熱収縮特性の改良が比較的容易である(特許文献1参照)。そのため汎用的な熱収縮性チューブ状電気絶縁材料にポリエステル系樹脂が多く使用されている。

【0004】

しかしながら、ポリエステル系樹脂は比較的結晶化しやすい樹脂であり、長時間熱履歴を受けると結晶化が進行して脆くなるという欠点を有している。特にモータ絶縁などで代

表されるように、スロットやウエッジの形に成型され、挿入やコイル巻回、またはチューブ状に熱収縮成型などが行われ使用されるが、機械加工時のカッティング作業で割れや裂けが生じやすく、加工収率が悪いなど取扱性や加工性に劣るという問題があった(特許文献2および3)。また、通常、熱収縮性チューブは、被覆材との密着性を良くするために、長さ方向よりも内径方向の熱収縮率を高くすることが多いが、その結果、内径方向のフィルムの配向が高くなり、内径方向への割れや裂けがより顕著となり、問題となっていた。

【0005】

また、特許文献4、5のようにポリエステルを積層することによって耐引裂性を向上させたフィルムがあるが、これらは積層される片方の層が非晶性であることから、経時による耐引裂性の低下が起きたり、ポリエステルがわずかな劣化物を含有して絶縁破壊特性を失う等、電気絶縁用フィルムとして用いた場合不十分であった。

【特許文献1】特開昭55-100118号公報(1頁69段落から2頁4段落)

【特許文献2】特開平8-73709号公報(1頁56段落から67段落)

【特許文献3】特開平2002-264211号公報(1頁48段落から66段落)。

【特許文献4】特開平10-076620号公報(3頁61段落から76段落)

【特許文献5】特開平06-190997号公報(5頁55段落から59段落)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、上記問題を解決し、電気絶縁部材、特にモーターヒューズなどの高温下での雰囲気で使用される絶縁部材などに好適である電気絶縁用フィルムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を達成するため、本発明のフィルムは以下の構成からなる。すなわち、少なくとも2種類以上のポリエステル樹脂からなり、厚み方向に5層以上積層された積層フィルムであって、b値が2.0以下であり、長手方向および幅方向の引裂強度が20N/mm以上であり、かつ150℃雰囲気下で30分間放置した後の長手方向および幅方向の熱収縮率が5%以上であることを特徴とする電気絶縁用ポリエステルフィルムである。また、上記電気絶縁用フィルムからなる電気絶縁用シュリンクチューブおよびモーターヒューズである。

【発明の効果】

【0008】

本発明の電気絶縁用ポリエステルフィルムは、厚み方向に5層以上積層された積層フィルムであって、b値が2.0以下であり、長手方向及び幅方向の引裂強度が20N/mm以上であり、かつ150℃雰囲気下で30分間放置した後の長手方向および幅方向の熱収縮率が5%以上であることにより、加工性、絶縁破壊特性に優れた高品質な電気絶縁用フィルムを得ることができ、電気絶縁部材に好適に使用できる。

【0009】

また、さらに(長手方向の熱収縮率)/(幅方向の熱収縮率)を1.1~3.0とし、また、150℃雰囲気下で30分間放置した後のフィルム長手方向および幅方向の引裂強度を20N/mm以上とすることにより、収縮性や熱耐久性にも優れることから、特にモーターヒューズなどの高温下での雰囲気中使用される部材に好適に使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の最良の実施形態を説明する。

【0011】

本発明において、厚み方向に5層以上積層されたフィルムとは、異なる層が一定の規則性をもって5層以上積層されているフィルム状構造体のことであり、これらのポリエステ

ル樹脂からなる各層は、連続した層状構造としてフィルム表面とほぼ平行に存在しているものである。積層数としては、より好ましくは8層以上である。積層数の上限は特に限定されないが、一般的に多くとも100層以下が好ましい。

【0012】

フィルム積層構成の例としては、ポリエステルAからなる層、ポリエステルBからなる層の2種からなる場合には、 $A(BA)_n$ のように、それらが交互に積層された構造を有することが好ましい。また、ポリエステルAからなる層、ポリエステルBからなる層、ポリエステルCからなる層の3種からなる場合には、 $A(BCA)_n$ 、 $A(BCBA)_n$ 、 $A(BABCB A)_n$ などの規則的順列で積層されることがより好ましい。ここでnは繰り返しの単位数であり、例えば $A(BCA)_n$ において $n=3$ の場合、厚み方向にABCABCABC Aの順列で積層されているものである。

【0013】

本発明におけるポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸誘導体とジオール誘導体との重縮合体であるポリエステル樹脂をさす。ジカルボン酸誘導体としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレン酸、1,5-ナフタレン酸、2,6-ナフタレン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、セバシン酸、ダイマー酸などが挙げられ、またそれらをエステル化したものなどが挙げられる。また、ジオール誘導体としては、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0014】

上記のポリエステルの例としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリ1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレートなどを用いることができる。特にポリエチレンテレフタレートは、安価でありながらも耐熱性と熱収縮性に優れることから好ましい。また、これらの樹脂はホモ樹脂であってもよく、共重合体またはブレンド体であってもよい。

【0015】

また、これらのポリエステル樹脂の中に、各種添加剤、例えば、酸化防止剤、帯電防止剤、結晶核剤、無機粒子、有機粒子、減粘剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤などが、本発明の特性を損なわない範囲で添加されていてもよい。

【0016】

共重合ポリエチレンテレフタレートとしては、ポリエチレンテレフタレートに、上述したジカルボン酸誘導体とジオール誘導体ジカルボン酸を一部重縮合することにより得られる。本発明では特に、共重合成分に1,4-シクロヘキサジメタノール、もしくは2,2-ビス(4'- β -ヒドロキシアルコキシフェニル)プロパンを選ぶことが好ましい。

【0017】

これらの共重合量としては特に限定するものではないが、好ましくは8mol%~60mol%の範囲であり、さらに好ましくは20mol%~50mol%の範囲である。このような構成の場合に、フィルムは高い耐引裂性を発現することができるものである。また、上記の共重合ポリエチレンテレフタレートは、透明性に優れるとともに、常温にて経時変化し白化することがほとんどないので、視認性にも優れる。

【0018】

本発明の電気絶縁用ポリエステルフィルムは、b値が2.0以下であることが必要である。好ましくは1.5以下であり、さらに好ましくは1.2以下である。b値は、ポリエステルフィルムの黄味の色調を表しており、劣化の一つの指標としてとらえることができる。例えば、何らかの原因により酸化劣化や加水分解が進行してb値が2.0より大きくなると、異物がフィルム中に発生するようにより電気絶縁性を低下させてしまう。また

、機械加工時の割れが発生しやすくなるため好ましくない。

【0019】

この具体的な達成方法として、本発明において好適に使用される共重合ポリエステルまたはそのブレンド体のペレット乾燥温度を110～165℃の範囲で乾燥することが必要である。さらに好ましくは120～155℃の温度範囲で乾燥することが好ましい。つまり、165℃より高温で乾燥すると共重合成分が酸化劣化をおこし、フィルム内にわずかなではあるが異物を含有するようになる。こうして得られたフィルムは、機械的物性や透明性が低下するとともに、局所的にフィルムの絶縁破壊電圧の低下が引き起こされるために電気絶縁用フィルムとして使用に耐えない。また、乾燥温度が110℃よりも低いと酸化劣化は起こらないものの、わずかながら残留した水分により加水分解が引き起こされ、同様に絶縁破壊電圧の低下が引き起こされる。また、乾燥時間が非常に長くなるため生産上の面からも好ましくない。

【0020】

また、極力、b値を上昇させるような粒子を添加しない方法も例示される。そのような粒子としては、例えばチタン系や亜鉛系の重合触媒などは活性が高く、劣化速度を促進するため好ましくない。そのため、これらの重合触媒を用いる場合は、リンなどの失活剤を添加して活性を抑制する方法が挙げられる。また、チタン系にかわる重合触媒として、アンチモン系の触媒やゲルマニウム系の触媒を用いることが好ましい。

【0021】

本発明の電気絶縁用ポリエステルフィルムは、フィルム長手方向および幅方向の引裂強度が20N/mm以上であることが必要であり、さらには35N/mm以上であることが好ましい。このような構成にすることにより、切断加工時の割れや裂けが抑えることができる。引裂強度の上限は特に限定されないが、工業生産上からは例えば500N/mm以下が好ましい。このフィルムの引裂強度は、特定のポリエステル樹脂同士を多層に組み合わせることによって達成できる。例えば引裂強度20N/mm以上である場合、積層数を5層以上にすることにより達成でき、引裂強度35N/mm以上である場合、積層数を9層以上にすることにより達成できる。また、フィルムの引裂強度はテンターの熱処理温度にも依存していることから、上記積層数を満たしつつ、熱処理温度を80℃から180℃の範囲で行うことが必要である。

【0022】

また、150℃雰囲気温度での長手方向と幅方向の熱収縮率が5%以上であることが必要であり、好ましくは10%以上である。このような構成をとることにより、熱処理によりフィルムと対象物を密着させ、且つ表面が平滑できれいに仕上げるができる。熱収縮率の上限は特に限定されないが、工業生産上からは例えば60%以下が好ましい。

【0023】

このフィルムの熱収縮率は、熱処理温度に依存していることから、熱処理温度を適宜選択し、調整することによって達成できるものである。例えば、150℃雰囲気での長手方向と幅方向の熱収縮率を5%以上にするためには、フィルムを両方向に2.5倍から7倍の範囲で延伸した後に、熱処理温度を80℃から180℃の範囲で行うことが必要である。また、150℃雰囲気での長手方向と幅方向の熱収縮率を10%以上にするためには、フィルムを両方向に2.5倍から7倍の範囲で延伸した後に、熱処理温度を80℃から160℃の範囲で行うことが好ましい。

【0024】

本発明の電気絶縁用ポリエステルフィルムは、ヘイズが3.0%以下であることが好ましい。より好ましくはヘイズが1.5%以下である。これは、後の加熱処理や高温下でフィルムを保持したときに、フィルムが白化して、被覆体に記載された表示が不鮮明になることから、製膜したときのフィルムのヘイズを3.0%以下に抑える必要があるためである。ヘイズの低減には、光散乱を抑えるために添加粒子を低減する方法があげられる。例えば、ブロッキングを防止するための表面易滑粒子、帯電防止剤などがそれに該当するが、これらの粒子を低減あるいは添加しないかわりに、フィルム表面に、その機能を備えた

コーティング塗剤を塗布してヘイズ低減を図る方法があげられる。コーティング塗剤は、例えば平均粒径50 nmから500 nmのシリカ粒子を0.01重量%から4重量%の範囲で含有したアクリルもしくはポリエステル塗剤が好ましく例示される。

【0025】

また、本発明のポリエステルフィルムは、固有粘度0.60以上のポリエチレンテレフタレートの主成分とする層と、固有粘度0.70以上の共重合ポリエチレンテレフタレートの主成分とする層から構成される積層フィルムであることが好ましい。より好ましくは、ポリエチレンテレフタレートの主成分とする層の固有粘度が0.62以上であり、共重合ポリエチレンテレフタレートの主成分とする層の固有粘度が0.72以上であることが好ましい。上記構成にすることにより、加工時の割れの発生をより抑えることができる。

【0026】

本発明の電気絶縁用ポリエステルフィルムは、(長手方向の熱収縮率)/(幅方向の熱収縮率)が1.1~3.0であることが好ましく、さらに好ましくは1.2~2.5である。(長手方向の熱収縮率)/(幅方向の熱収縮率)が1.1未満である場合、熱収縮したときに内径方向の収縮力が弱く、被覆体が脱落してしまう可能性がある。(長手方向の熱収縮率)/(幅方向の熱収縮率)が3.0より大きい場合、熱収縮したときにフィルムに大きな収縮力がかかるため、経時で脆くなりやすい傾向があるため、好ましくない。

【0027】

この条件を満たす方法として、(長手方向の延伸倍率)/(幅方向の延伸倍率)を1.0~2.0倍の範囲で延伸を行う方法が挙げられる。もしくは熱処理後に、あらかじめ100℃から180℃の温度範囲で幅方向に収縮させておくリラックス工程を設けることにより、上記範囲を達成する方法も例示される。リラックス率の範囲は、上記(長手方向の延伸倍率)/(幅方向の延伸倍率)が1.0~2.0倍の範囲であれば3~10%の範囲にあることが好ましい。

【0028】

本発明の電気絶縁用ポリエステルフィルムは、150℃の雰囲気下で30分間放置した後の長手方向と幅方向の引裂強度が20 N/mm以上であり、かつヘイズが10%以下であることが好ましい。本発明の電気絶縁用ポリエステルフィルムは、熱収縮加工や、モーターからの放熱などの高温状態に長時間曝されることから、高温下でも引裂強度を保持している必要があり、150℃の雰囲気下で30分間放置した後の引裂強度が20 N/mm未満であると、切断加工や熱脆化により割れや裂けが発生するため好ましくない。また、ポリエステルフィルムは高温下に保持すると、フィルム内部からオリゴマーが析出してきてヘイズが上昇する。そのため、被覆体の表示を判別するために加熱処理後のヘイズを10%以下に抑えることが好ましい。

【0029】

この具体的な達成方法として、例えば、本発明で使用される共重合ポリエステルに対し、結晶性のポリエステルを、5~20重量%の範囲でドライブレンドもしくはコンパウンドすることにより解決することができる。共重合ポリエステル樹脂は、その共重合量にも寄るが、ホモ樹脂と比べて結晶性が落ちる傾向にあり、熱履歴により共重合ポリエステル成分が脆化して引裂強度の低下を引き起こされる。そのため、上記のような構成とすることにより、結晶成分が架橋点となり、熱履歴による引裂強度の低下を抑えることができる。添加量が5重量%未満である場合はあまり効果がなく、添加量が20重量%よりも多い場合は、熱履歴の影響は少なくなるものの、多層構造の効果がなくなり引裂強度が顕著に低下するため好ましくない。ドライブレンドもしくはコンパウンドされる結晶性ポリエステルは、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリ1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレートなどから選ぶことができるが、安価でありながらも製膜性に優れるポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

【0030】

また、上記構成にすることにより、ヘイズアップの原因であるオリゴマーの析出を大幅

に抑えることができ、150℃の雰囲気下で30分間放置した後のヘイズを10%以下に抑えることができる。

【0031】

また、本発明の電気絶縁性ポリエステルフィルムは、その表面あるいは内部に易接着層、易滑層、帯電防止層、電磁波遮断層、撥水防汚層などが設けられていてもよい。これらの層としては、特に限定されず各種の従来から知られている技術等を用いることができる。

【0032】

本発明の電気絶縁用ポリエステルフィルムは、電気絶縁部材として好適に使用することができ、その中でも、熱収縮成型の形態としてよく用いられるシュリンクチューブとして好適である。さらに、高温雰囲気下で使用されるモーターヒューズの保護絶縁部材として特に適している。

【0033】

また、フィルムの片側又は両側の表面には、モーターヒューズへの固定や間隙封止させるために、粘着層、離型剤層、ヒートシール層などを設けていてもよい。

【0034】

次に、本発明の電気絶縁用ポリエステルフィルムの好ましい製造方法を説明する。まず、ポリエステル樹脂Aおよびポリエステル樹脂Bをペレットなどの形態で用意する。ポリエステル樹脂AおよびBは上述のポリエステルから任意に選ぶことができるが、事前に行う予備結晶化もしくは乾燥方法は次のような条件で行う必要がある。つまり、ポリエステルがホモ樹脂である場合は、その樹脂が熱劣化や固相重合を起こさない範囲で任意に乾燥することができるが、本発明において好ましい共重合体またはそのブレンド体を使用する場合、そのペレットの乾燥温度を110～165℃の範囲で乾燥することが必要である。上記の乾燥雰囲気は、真空、熱風、窒素などの雰囲気でも良いが、最も乾燥効率の良い真空中で行うのが好ましい。

【0035】

以上のようにして乾燥したペレットを押出機に供給する。押出機内において、融点以上に加熱溶融された樹脂は、ギヤポンプ等で樹脂の押出量を均一化され、フィルタ等を介して異物や変性した樹脂をろ過される。

【0036】

多層フィルムを製造するための方法としては、例えば、2台以上の押出機を用いて異なる流路から送り出された熱可塑性樹脂をフィールドブロックやスタティックミキサー、マルチマニホールドダイ等を用いて多層に積層する方法等を使用することができる。特に、本発明ではフィールドブロックおよびスタティックミキサーを用いて多層に積層することが好ましい。積層数の最適値はフィルム厚み等によって異なることから、上述にて規定した積層数の範囲であれば適宜最も効果の高い層数を選ぶことができる。このような多層積層構造を有することにより、引き裂きエネルギーを厚み方向へと分散させることができ、この結果、高い引裂強度を得ることができるのである。

【0037】

以上のようにして樹脂はダイにて目的の形状に成形された後、吐出される。ダイから吐出された積層シートは、キャストイングドラム等の冷却体上に押し出され、冷却固化され、キャストイングフィルムが得られる。この際、ワイヤー状、テープ状、針状あるいはナイフ状等の電極を用いて、静電気力によりキャストイングドラム等の冷却体に密着させ、急冷固化させるのが好ましい。

【0038】

このようにして得られたキャストイングフィルムは、強度を付与するために二軸延伸する必要がある。二軸延伸とは、縦方向および横方向に延伸することをいう。延伸は、逐次二軸延伸しても良いし、同時に二方向に延伸してもよい。また、さらに縦および／または横方向に再延伸を行ってもよい。

【0039】

ここで、縦方向への延伸とは、フィルムに長手方向の分子配向を与えるための延伸を言い、通常は、ロールの周速差により施される。この延伸は1段階で行ってもよく、また、複数本のロールを使用して多段階に行っても良い。ポリエチレンテレフタレートを用いた場合には、縦延伸温度が70～140℃で、2.5～7倍程度の延伸が好ましく用いられる。特に、本発明の電気絶縁用ポリエステルフィルムを得るためには、縦延伸倍率が2.5～5倍の範囲にあることが特に好ましい。

【0040】

このようにして得られた一軸延伸されたフィルムに、必要に応じてコロナ処理やフレーン処理、プラズマ処理などの表面処理を施した後、易滑性、易接着性、帯電防止性などの機能をインラインコーティングにより付与することが好ましい。このような形態をとることによりフィルムに含まれる粒子が低減され、ヘイズを3.0%以下に低減することが可能である。

【0041】

一方、横方向の延伸とは、フィルムに幅方向の配向を与えるための延伸を言い、通常は、テンターを用いて、フィルムの両端をクリップで把持しながら搬送して、幅方向に延伸する。ポリエチレンテレフタレートを用いた場合には、横延伸温度が80～150℃の範囲にて、横方向に2～5倍延伸することが好ましい。特に、本発明の電気絶縁用ポリエステルフィルムを得るためには、横延伸倍率が2.5～5倍の範囲にあることが特に好ましい。

【0042】

こうして二軸延伸されたフィルムは、平面性、寸法安定性を付与するために、テンター内で延伸温度以上、融点以下の熱処理を行うのが好ましい。熱処理後、均一に徐冷した後には室温まで冷やして巻き取られる。本発明のポリエステルフィルムにおいては、高い引裂強度と高温下での熱収縮特性を得るために、熱処理温度は80℃～180℃の範囲にあるのが好ましく、より好ましくは100℃～160℃の範囲にあることが好ましい。また、熱処理後にテンターの幅を狭めてリラックスを施してもよい。この際のリラックス率としては、0～15%の範囲で行うことが好ましい。

【0043】

本発明の電気絶縁用ポリエステルフィルムは、上記手段に限定されず、例えば射出成形、プレス成形、中空成形などの手段により得られることができる。

【0044】

この電気絶縁用ポリエステルフィルムを用いて、電気絶縁用シュリンクチューブを製造する場合には、例えば、押出・延伸したフィルムを融着、溶着または接着により貼り合わせてチューブとする方法、またはフィルムをスパイラル状に巻き合わせてチューブとする方法があげられる。前記方法では、融着、溶着または接着により貼り合わせた部分が応力に弱く、割れや裂けが発生しやすいため、特にフィルムをスパイラル状に貼り合わせる方法が好ましい。上記電気絶縁用シュリンクチューブを使用して、各種電気絶縁部材を被覆した製品も提供される。被覆対象となる製品としては、コンデンサ、電線、鋼管、または電気機器が例示され、この電気機器としてはモーターコイルエンド、トランス、口出線を含む。また、特にモーターヒューズの保護絶縁部材として好適に使用できる。

【0045】

これらは、被覆対象物をシュリンクチューブに挿入し、好ましくは100℃から180℃の温度範囲で、10秒から30分間熱処理を行い、シュリンクチューブを収縮させて被覆させることによって作製できる。

【実施例】

【0046】

本発明に使用した物性値の評価法を記載する。

(物性値の評価法)

(1) b値

フィルムの表面色を、日本電色(株)製色調計SE2000型を用いて測定し、b値を

求めた。

【0047】

(2) 引裂強度

東洋精機製デジタルエレメント引裂試験機(最大検出値: 64N)を用いて、JISハンドブック(1999年度版)掲載のK7128-2(プラスチックフィルム及びシートの引裂き強さ試験方法-第2部: エレメント引裂き法)に基づいて引裂き強さ(N)を求めた。この値を、測定したフィルムの厚みで除して引裂強度(N/mm)とした。なお、この引裂強度は縦方向および横方向のそれぞれ20サンプルの試験結果を平均化したものとした。

【0048】

(3) 熱収縮率

フィルムを、長さ150mm、幅10mmで、かつその長手方向とフィルムの長手方向とが合致するように採取し、そのサンプルを23℃、60%RH雰囲気下に30分間放置し、その雰囲気下で、フィルム長手方向に100mm間隔で2つの印を付け、リニアスケール測長機を用いて、その印の間隔を測定し、その値をAとする。次に被測定サンプルを3gの荷重をかけた状態で、150℃の熱風オーブン中に30分間保持した。このサンプルを23℃、60%RH雰囲気下に30分間放置したときの、先につけた印の間隔をBとした。このとき次式により熱収縮率を求める。

熱収縮率(%) = $100 \times (A - B) / A$

(4) ヘイズ

直読式ヘイズメーター HGM-2DP(C光源用)(スガ試験機器製作所)を用いて測定した。ヘイズ(%)は拡散透過率を全光線透過率で除し、100を乗じて算出した。なお、n数は5回とし、その平均値を採用した。

【0049】

(5) 熱処理後のヘイズ

四辺をアルミ製の枠に固定したフィルムを、雰囲気温度150℃下の空气中にフィルムを30分間放置した後、室温下に取り出した。この取り出したフィルムについて、ヘイズを測定した。

【0050】

(6) 加工性

得られた50μm、38μmの二軸延伸フィルムを以下のようにしてチューブ状に成型した。以下に図に基づいて説明する。二軸延伸フィルムを図1に示すように切り取った。このときの幅1の長さ30mm、角度2は45°である。これを上端に沿って粘着層3を塗布し、常温で乾燥させた後、径15mmの芯棒4を通して、図2に示すとおりスパイラル状に巻き付けて接着した。さらに、今度は表全面に粘着層を塗布した図3のフィルムを、図2のチューブの上から、図4に示すように継ぎ目が重ならないようにスパイラル状に巻き付け接着し、2枚貼り合わせのスパイラルチューブを得た。但し、100μmの二軸延伸フィルムの場合、2枚貼り合わせは行わず、1枚のみとした。

このチューブに、径3mmのリード線を半田付けした径10mmの円筒状のヒューズケースを挿入し、温度150℃の雰囲気中で30秒間放置して熱収縮加工を行った。これを図5に示すとおり、ヒューズケースの先端から10mmのところで鋏でカッティングしたときの割れの発生状態を判断した。全く割れや裂けが生じずに、カッティング面もきれいなものを◎、全く割れや裂けが生じないが、カッティング面が粗くなるものを○、チューブ10個中1～2個割れや裂けが生じていたものを△、10個中3個以上割れや裂けが生じていたものを×とした。

【0051】

(7) 収縮性

上述の方法で、スパイラルチューブをヒューズケースに熱収縮加工を行い、このときの収縮性を次のように判定した。すなわち、密着性が良好で、リード線を引っ張ってもヒューズケースが外れなく、被覆外観がきれいであったものを◎、ヒューズケースは外れない

ものの被覆端部がわずかに角立った状態であるものを○、引っ張るとヒューズケースが外れるもの、もしくは、外れないものの被覆端部が密着せずに完全に角立った状態であるものを×とした。

【0052】

(8) 絶縁破壊特性

J I Sハンドブック(1 9 9 9年度版) 掲載のC 2 3 1 8-7 2 (電気絶縁用ポリエステルフィルム) に従い、温度2 0℃、周波数6 0 H z、昇圧速度1 0 0 V/sのときの絶縁破壊電圧を交流短時間昇圧法により測定した。このときフィルムから2 0サンプル採取したときの絶縁破壊電圧の数値で、フィルム厚み1 0 0 μmのときは1 3 k V以下の値が0~1 個の場合を○、2 個以上のものを×とした。フィルム厚み5 0 μmのときは9 k Vの値が0~1 個の場合を○、2 個以上のものを×とした。フィルム厚み3 8 μmのときは6 k Vの値が0~1 個の場合を○、2 個以上のものを×とした。

【0053】

(9) 熱耐久性

上述の方法で、スパイラルチューブをヒューズケースに熱収縮加工を行い、これをさらに、温度1 5 0℃雰囲気中で3 0分間放置した。これを上述の方法で鋏でカッティングしたときの割れの発生状況を判断した。全く割れや裂けが生じずに、カッティング面もきれいなものを◎、全く割れや裂けが生じないが、カッティング面が粗くなるものを○、チューブ1 0 個中1~2 個割れや裂けが生じていたものを△、1 0 個中3 個以上割れや裂けが生じていたものを×とした。

(1 0) 固有粘度

オルトクロロフェノール中、2 5℃で測定した溶液粘度より次式から計算される値を用いた。すなわち $\eta_{sp}/C = [\eta] + k [\eta]^2 \cdot C$ ここで、 $\eta_{sp} = (\text{溶液粘度}/\text{溶媒粘度}) - 1$ 、Cは溶媒1 0 0 m lあたりの溶解ポリマ量(g/1 0 0 m l)、Kはハギンス定数(0. 3 4 3)である。なお、n数は3 回とし、その平均値を採用した。

【0054】

(1 1) ガラス転移温度

セイコー電子工業(株) 製示差走査熱量計D S C「R D C 2 2 0」を用いて測定した。サンプル約5 m gをアルミニウム製受け皿に仕込み、室温から3 0 0℃まで2 0℃/分で昇温した。このときのガラス転移温度を観測した。

【0055】

以下、実施例を用いて説明する。

(実施例 1)

熱可塑性樹脂Aとして、ガラス転移温度7 8℃、固有粘度0. 8のポリエチレンテレフタレート(以下、PET)を用いた。また熱可塑性樹脂Bとして1, 4-シクロヘキサジメタノールが1 0 m o l %共重合されたガラス転移温度7 8℃、固有粘度0. 7 4のイーストマン・ケミカル社製 E a s t e r P E T G 9 9 2 1を用いた。PETは1 8 0℃で3 時間真空乾燥し、共重合PET 1は1 5 0℃で3 時間真空乾燥を行った後に、押出機に供給した。熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ、押出機にて2 8 0℃の熔融状態とし、ギャボンおよびフィルタを介した後、フィードブロックにて合流させた。合流した熱可塑性樹脂AおよびBは、スタティックミキサーに供給し、熱可塑性樹脂Aが3 3層、熱可塑性樹脂Bが3 2層からなる厚み方向に交互に積層された構造とした。ここで、積層厚み比がA/B=5になるよう、吐出量にて調整した。このようにして得られた計6 5層からなる積層体をTダイに供給しシート状に成形した後、静電印加しながら、表面温度2 5℃に保たれたキャストリングドラム上で急冷固化した。

得られたキャストフィルムは、9 0℃に設定したロール群で加熱し、縦方向に3. 2倍延伸後、テンターに導き、1 0 0℃の熱風で予熱後、横方向に3. 3倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンター内で1 5 0℃の熱風にて熱処理を行い、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの厚みは、1 0 0 μmであった。得られた結果を表1に

示す。

【0056】

(実施例2)

ポリエステル樹脂Aに、ガラス転移温度78℃、固有粘度0.65のPETを選択した。ポリエステル樹脂Bは、1,4-シクロヘキサジメタノールが26mol%共重合された、ガラス転移温度78℃、固有粘度0.74の共重合ポリエチレンテレフタレート(以下、共重合PET)を選択した。PETは180℃で3時間真空乾燥し、共重合PETは120℃の予備結晶化にて結晶化させたペレットを150℃で3時間真空乾燥を行った後に、押出機に供給した。それぞれ、押出機にて280℃の熔融状態とし、ギヤポンプおよびフィルタを介した後、実施例1と同様の装置と条件により、計33層からなる延伸フィルムを得た。積層装置としては、33層積層フィードブロックのみを用い、熱可塑性樹脂Aが17層、熱可塑性樹脂Bが16層からなる積層フィルムとし、積層比(A/B)は10/1とした。また、樹脂の吐出量を調整し、フィルムの厚みが100μmとなるようにした。得られた結果を表1に示す。

【0057】

(実施例3)

実施例2と同じポリエステル樹脂を選択し、同様の装置・条件で、両表層部分が熱可塑性樹脂Aとなる5層のフィードブロックにて合流させ、計5層からなるキャストフィルムを得た。得られたキャストフィルムは、90℃に設定したロール群で加熱し、縦方向に3.0倍延伸後、この一軸延伸フィルムの両面に空気中でコロナ放電処理を施し、基材フィルムの濡れ張力を55mN/mとし、その処理面にポリエステル/メラミン樹脂/平均粒径100nmのシリカ粒子からなる積層形成膜塗液を塗布し、透明・易滑・易接着層を形成した。

【0058】

この一軸延伸フィルムをテンターに導き、100℃の熱風で予熱後、横方向に3.2倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンター内で150℃の熱風にて熱処理を行い、さらにその後、テンターのレール幅を狭めて、フィルムを5%リラックスさせた。これを室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの厚みは、50μmであった。得られた結果を表1に示す。

【0059】

(実施例4)

実施例2と同じポリエステル樹脂を選択し、同様の装置・条件で、5層からなるフィードブロックにて合流させた。合流したPETおよび共重合PETは、スタティックミキサーに供給され、熱可塑性樹脂Aが5層、熱可塑性樹脂Bが4層からなる厚み方向に交互に積層された構造とし、両表層部分が熱可塑性樹脂Aとなり、計9層からなるキャストフィルムを得た。得られたキャストフィルムを実施例3と同様の条件で延伸、熱処理した。得られた結果を表1に示す。

【0060】

(実施例5)

実施例2と同じポリエステル樹脂を選択し、同様の装置・条件で、計9層からなるキャストフィルムを得た。得られたキャストフィルムを90℃に設定したロール群で加熱し、縦方向に3.7倍延伸後、この一軸延伸フィルムの両面に空気中でコロナ放電処理を施し、基材フィルムの濡れ張力を55mN/mとし、その処理面にポリエステル/メラミン樹脂/平均粒径100nmのシリカ粒子からなる積層形成膜塗液を塗布し、透明・易滑・易接着層を形成した。

この一軸延伸フィルムをテンターに導き、100℃の熱風で予熱後、横方向に3.0倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンター内で150℃の熱風にて熱処理を行い、さらにその後、テンターのレール幅を狭めて、フィルムを5%リラックスさせた。これを室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの厚みは、50μmであった。得られた結果を表1に示す。

【0061】

(実施例6)

実施例2と同じポリエステル樹脂を選択し、同様の装置・条件で、計9層からなるキャストフィルムを得た。実施例5と同様の条件で延伸、熱処理を行い、さらにその後、テンターのレーン幅を狭めて、フィルムを幅方向に10%リラックスさせた。得られたフィルムの厚みは、50 μ mであった。得られた結果を表2に示す。

【0062】

(実施例7)

ポリエステル樹脂Aに、ガラス転移温度78℃、固有粘度0.65のPETを選択した。ポリエステル樹脂Bは、1,4-シクロヘキサジメタノールが30mol%共重合された固有粘度0.74の共重合ポリエチレンテレフタレート85重量部と上記PETを15重量部を二軸混練押出機でコンパウンドしたペレット（以下共重合PETコンパウンド）を選択した。このペレットのガラス転移温度78℃、固有粘度0.72であった。PETは180℃で3時間真空乾燥し、共重合PETコンパウンドは120℃の予備結晶化にて結晶化させたペレットを150℃で3時間真空乾燥を行った後に、押出機に供給した。これを実施例5と同様の装置・条件で、計9層からなる50 μ mの二軸延伸フィルムを得た。得られた結果を表2に示す。

【0063】

(実施例8)

実施例7と同じポリエステル樹脂を選択し、同様の装置・条件で、計9層からなる38 μ mの二軸延伸フィルムを得た。得られた結果を表2に示す。

【0064】

(実施例9)

実施例7と同じポリエステル樹脂を選択し、同様の装置・条件で、計9層からなる38 μ mの二軸延伸フィルムを得た。但し、熱処理温度だけを150℃から130℃に変更した。得られた結果を表2に示す。

【0065】

(比較例1)

実施例1と同じポリエステル樹脂を選択し、同様の装置・条件で、計65層からなる100 μ mの二軸延伸フィルムを得た。但し、熱可塑性樹脂AおよびBの乾燥温度を180℃で3時間行った。このときに得られた結果は表3に示す。

【0066】

(比較例2)

熱可塑性樹脂Aとして、ガラス転移温度78℃、固有粘度0.65のPETを用いた。また熱可塑性樹脂Bとして1,4-シクロヘキサジメタノールが30mol%共重合されたガラス転移温度78℃、固有粘度0.73のイーストマン・ケミカル社製 Easter PETG6763を用いた。PETは180℃で3時間真空乾燥し、PETG6763は乾燥温度80℃で24時間真空乾燥を行った後、あとは実施例2と同様の装置・条件で、計33層からなる100 μ mの二軸延伸フィルムを得た。

【0067】

(比較例3)

実施例3と同じポリエステル樹脂を選択し、同様の装置・条件で、計5層からなる50 μ mの二軸延伸フィルムを得た。但し、熱可塑性樹脂AおよびBの乾燥温度を180℃で3時間行った。このときに得られた結果は表3に示す。

【0068】

(比較例4)

実施例3と同じポリエステル樹脂を選択し、3層からなるフィードブロックにて合流させた。合流した熱可塑性樹脂Aは両表層側となる、3層のキャストフィルムを得た。得られたキャストフィルムを実施例3と同様の装置・条件で、計3層からなる50 μ mの二軸延伸フィルムを得た。得られた結果を表3に示す。

【0069】

(比較例 5)

実施例 3 と同じポリエステル樹脂を選択し、同様の装置・条件で、計 5 層からなる 5 0 μ m の二軸延伸フィルムを得た。但し、熱処理温度だけを 1 5 0 °C から 2 3 0 °C に変更した。このときに得られた結果は表 3 に示す。

【0070】

(比較例 6)

実施例 1 と同様の装置・条件で、次の単膜フィルムを作製した。すなわち、押出機は 1 台のみを使用し、フィールドブロックおよびスタティックミキサーは用いず、ポリエステル樹脂としては、固有粘度 0 . 6 5 の P E T のみを用いて、単層シートとした。これを実施例 3 と同様の装置・条件で、5 0 μ m の二軸延伸フィルムを得た。得られた結果を表 3 に示す。

【0071】

【表1】

	項目	単位	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5	
			PET	PETG9921	PET	共重合PET	PET	共重合PET	PET	共重合PET	PET	共重合PET
構成	熱可塑性樹脂A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	熱可塑性樹脂B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	積層数	—	—	65	—	33	—	5	—	9	—	9
製膜条件	厚み	μm	100	100	100	100	50	50	50	50	50	50
	乾燥温度	℃	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
	縦延伸倍率	—	3.2	3.2	3.2	3.2	3	3	3	3	3.7	3.7
	横延伸倍率	—	3.3	3.3	3.3	3.3	3.2	3.2	3.2	3.2	3	3
	熱処理温度	℃	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
	リラックス率	%	0	0	0	0	5	5	5	5	5	5
	b値	—	1.5	1.5	1.7	1.7	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
物性	引裂強度(MD/TD)	N/mm	71/68	71/68	220/235	220/235	33/30	33/30	65/65	65/65	70/80	70/80
	熱収縮率(MD/TD)	%	13/17	13/17	12/15	12/15	12/14	12/14	12/14	12/14	17/11	17/11
	ヘイズ	%	2	2	1.1	1.1	1	1	1	1	1	1
	熱処理後の引裂強度(MD/TD)	N/mm	58/54	58/54	118/125	118/125	19/15	19/15	30/30	30/30	25/38	25/38
	熱処理後のヘイズ	%	10.3	10.3	6.5	6.5	6.6	6.6	6.5	6.5	7.1	7.1
効果	加工性	—	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
	収縮性	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	絶縁破壊特性	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	熱耐久性	—	◎	◎	◎	◎	△	△	○	○	○	○

【表2】

	項目	単位	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
構成	熱可塑性樹脂A	—	PET	PET	PET	PET
	熱可塑性樹脂B	—	共重合PET	共重合PETコンパウンド	共重合PETコンパウンド	共重合PETコンパウンド
	積層数	—	9	9	33	33
	厚み	μm	50	50	38	38
製膜条件	乾燥温度	℃	150	150	150	150
	縦延伸倍率	—	3.7	3.7	3.7	3.7
	横延伸倍率	—	3	3	3	3
	熱処理温度	℃	150	150	150	130
	リラックス率	%	10	5	5	5
	b値	—	1.3	1.3	1.2	1.2
物性	引裂強度(MD/TD)	N/mm	50/95	67/77	91/103	94/94
	熱収縮率(MD/TD)	%	15/9	17/12	15/12	22/16
	ヘイズ	%	1	1	1	1
	熱処理後の引裂強度(MD/TD)	N/mm	31/35	65/75	82/85	85/85
	熱処理後のヘイズ	%	7.1	5.5	4.6	5.1
	加工性	—	◎	◎	◎	◎
効果	収縮性	—	◎	◎	◎	◎
	絶縁破壊特性	—	○	○	○	○
	熱耐久性	—	○	◎	◎	◎

【0073】

【表3】

	項目	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
構成	熱可塑性樹脂A	—	PET	PET	PET	PET	PET	PET
	熱可塑性樹脂B	—	PETG9921	PETG6763	共重合PET	共重合PET	共重合PET	—
	積層数	—	65	33	5	3	5	—
	厚み	μm	100	100	50	50	50	50
製膜条件	乾燥温度	°C	180	80	180	150	150	150
	縦延伸倍率	—	3.2	3.2	3	3	3	3
	横延伸倍率	—	3.3	3.3	3.2	3.2	3.2	3.2
	熱処理温度	°C	150	150	150	150	230	150
	リラックス率	%	0	0	5	5	5	10
物性	b値	—	2.1	2.1	2.3	1.5	1.6	1.7
	引裂強度(MD/TD)	N/mm	53/53	239/261	28/25	20/15	13/13	10/10
	熱収縮率(MD/TD)	%	12/15	12/13	11/13	12/13	1.2/0.9	12/12
	ヘイズ	%	2.1	1.2	1.5	1	1	1
	熱処理後の引裂強度(MD/TD)	N/mm	43/40	115/100	18/13	9/8	10/7	9/8
	熱処理後のヘイズ	%	10.5	7.5	8.5	7.4	8.5	6
効果	加工性	—	◎	◎	○	△	△	×
	収縮性	—	○	○	○	○	×	○
	絶縁破壊特性	—	×	×	×	○	○	○
	熱耐久特性	—	○	◎	△	×	×	×

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明の電気絶縁用ポリエステルフィルムは、コンデンサー被覆用途、電池被覆用途、モーター用途等の被覆絶縁用途に使用でき、特にモーターヒューズの被覆絶縁用途に好適に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】二軸延伸フィルムの、サンプリング模式図である。

【図2】サンプリングしたフィルムを、スパイラル状に貼り合わせたときの模式図である。

【図3】二軸延伸フィルムの、サンプリング模式図である。

【図4】図3のフィルムを、図2のチューブの上から、スパイラル状に重ねて貼り合わせたときの模式図である。

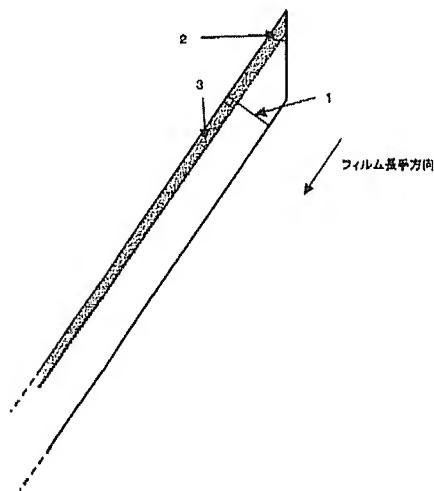
【図5】図4のチューブに、ヒューズケースをさしこんだときの模式図である。

【符号の説明】

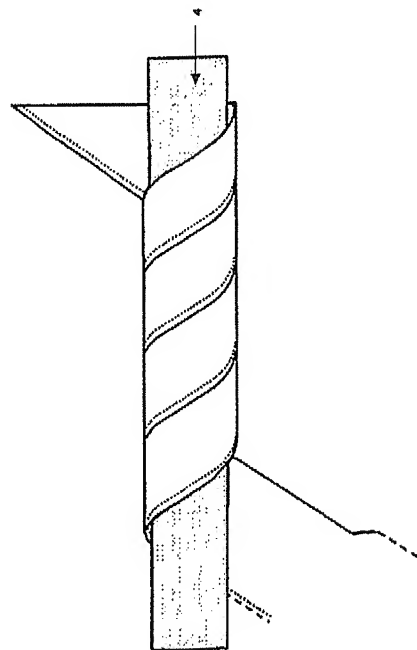
【0076】

- 1 フィルムの幅
- 2 フィルム先端の角度
- 3 粘着層塗布部分
- 4 芯棒
- 5 ヒューズケース
- 6 カッティング部分
- 7 リード線

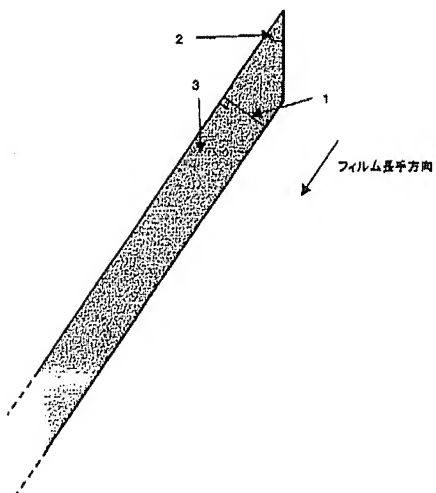
【図1】



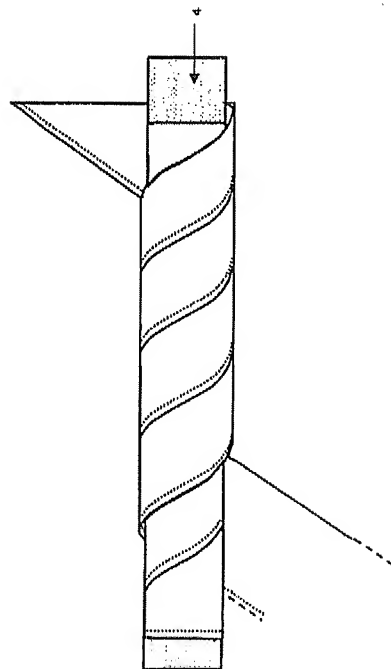
【図2】



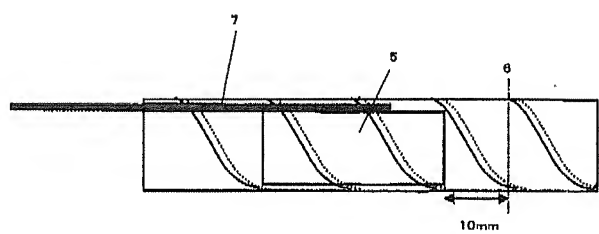
【図3】



【図4】



【図5】



F ターム(参考) 4F100 AK41A AK41B AK41C AK41D AK41E AK42A AK42B AK42C AK42D AK42E
BA05 BA07 BA16 GB41 JA06A JA06B JA06C JA06D JA06E JG04
JJ03 JL01 YY00A YY00B YY00C YY00D YY00E
5G305 AA01 AB02 AB15 BA18 CA11
5G333 AA03 AA10 AB05 DA03 DA19 EA02
5G502 AA13 BE10